

inv. 43 3,525, 712

⑤日本分類
25 D 71

日本国特許庁

⑩特許出願公告

昭44-17149

⑪特許公報

⑫公告 昭和44年(1969)7月28日

発明の数 1

(全16頁)

1

2

⑭不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートの製造
法

⑮特 願 昭41-57535

⑯出 願 昭41(1966)8月30日 5

優先権主張 ⑰1965年9月1日⑱アメリ
カ国⑲484444

⑳発 明 者 モートン・クレイマー

アメリカ合衆国マサチューセツ
州ピッツフィールド市ウエルスリ
ー・ストリート11 10㉑出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・コム
パニーアメリカ合衆国ニューヨーク州
12805・スケネクタデー・ソ
グアー・ロード1 15

代 表 者 アントン・ゼイ・ウィル

代 理 人 弁理士 安達世股 外1名

発明の詳細な説明

本発明は溶融状態において非ニュートン流動特性を示す新しい種類の不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートの製造法に関する。

ポリカーボネートは公知の合成樹脂であり、プラスチック産業において広く採用されている市販材料でもある。この種重合体はホスゲンの如きカーボネート・プリカーサーを例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下「ビスフェノール-A」と略称する)の如き二価フェノールと反応させて二価フェノールから誘導される基本分子がカーボネート連鎖により相互に結合せられた構造の線状重合体を得る方法により製造されている。一般にこの種重合体は耐酸性にすぐれ、抗張力、寸法安定性、および衝撃強さが他の熱可塑性材料よりも一段と高い。

大部分の熱可塑性重合体溶融物は通常の熱可塑性重合体成形加工条件下においてニュートンの流体力法則からかなりはずれた挙動を示すのであるが、

ビスフェノール-Aポリカーボネートは例外であり、本質的にすべての溶融加工条件下にニュートン流動を示す。ニュートン流動はせん断速度がせん断力に正比例する液体系において生じる種類の流れと定義されている。非ニュートン流動はせん断速度がせん断力に比例しない場合に見られる。温度またはせん断応力(例えば押し出機中の圧力)のみが押し出機のせん断速度または出力を決定することになる点でニュートン流動は非ニュートン溶融物よりも決定的に有利である。即ちこの場合容易に制御できる三つのパラメーターのうちいずれか二つを一定に保つことにより第3のパラメーターを完全に予測できる。同じことは別の例にも見られる。即ち温度以外の点では最適条件で稼働している射出成形機または吹込成形機において温度のみをビスフェノール-Aポリカーボネートの流れ挙動を変えるのに使用することができる。この例はニュートン流動溶融物の欠点をも示している。他の熱可塑性重合体に使用できる極めて小さいオリフィスはビスフェノール-Aポリカーボネートの場合極圧が必要となるので使用できない。

溶融熱可塑性重合体の他の二つの特性、即ち溶融弾性と溶融強度はある種の溶融成形加工において重要である。両者は相互に関連して現われ、また当然のことながら溶融粘度レベルおよびニュートンの法則からの逸脱を決定する同じ諸要因に関連する。溶融弾性は熱可塑性重合体を毛細管から押し出す場合に見られる。押し出物は毛細管の直径より大きな寸法に膨潤する。これはせん断応力による分子の歪または配向の結果溶融物に貯えられた弾性エネルギーが回復する結果である。溶融強度は溶融弾性と密接な関係があり、簡単にいえば溶融ストランドの強じん性である。これはオリフィスから押し出された熱可塑性樹脂ストランドの最初の小部分の直径をすぐあとに続くストランド部分のそれと比較することにより容易に観察することができる。換言すれば溶融強さは応力を支える熱可塑性溶融物の能力である。

(2)

特公 昭44-17149

3

断面の形状が押し出機の金型により決定されるチューブ、管、みぞ成形品その他種々の形の製品を押し出成形する場合には熔融強度および弾性の双方とも重要なパラメーターとなる。熔融物はすぐ前に先行する材料の重量を支えることができなければしたり落ちてしまつて所望の輪郭が得られないことになる。従つて金型から押し出される熔融重合体は過度に流動的でないことが望ましい。即ち金型を通過した後に加わる応力に対し変形を起こさずに耐える能力をもつことが望ましい。

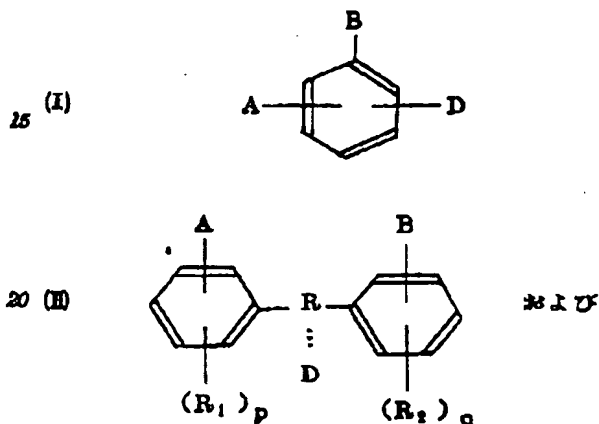
上記の特性は吹込成形加工に特に関係が深い。通常の吹込成形操作においては、約200～400℃の温度で熔融熱可塑性樹脂の中空チューブが垂直下向きに押出される。次にこのチューブを型に入れてチューブに空気を送入して型の形に合致させるのである。この場合チューブの長さやチューブを構成している材料の量が成形品の最終寸法および肉厚を決定する上での限定的要因になる。ビスフェノール-Aポリカーボネートから得られる熔融物の流動性、または熔融強度の欠如、および押し出物の膨潤不足は吹込成形の適用を比較的小さい薄肉部品に限定する結果となつている。また押し出されたチューブの所要寸法がチューブを型に入れこむ以前にくずれるのを防ぐため極めて慎重な温度調節を必要とする。このことからポリカーボネート樹脂熔融物のニュートンの挙動は在来の吹込成形操作による大型中空物の製造ならびに押し出法による種々の形状体の製造における該ポリカーボネート材料の用途を甚しく制約してきたことがわかるであろう。

本発明者は二価フェノールとカーボネートポリカーサーの間のポリカーボネート生成反応に特定の多官能性反応成分をある割合で添加する時は、熔融状態における非ニュートン流動特性を特徴とするのみならず、高度の熔融弾性および熔融強度を示す不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートが得られることを発見した。一般的にいつて本発明による熱可塑性ポリカーボネートは吹込成形の満足な操業に必要なあらゆるパラメーターにおいて劇的な改良をもたらす。それらの押し出物は著しく膨潤するとともに極めて弾力性に富んでいる。温度調節にしても在来技術による市販のビスフェノール-Aポリカーボネートの場合のように臨界的なものではない。

本発明による熱可塑性ポリカーボネートから極

4

めて大きな部品を満足に吹込成形することができ、しかもその吹込成形しうる寸法には何等の制約をも認められなかつた。要約して述べれば本発明による生成物は二価フェノールと、カーボネートポリカーサーと、少なくとも3個好ましくは3～20個の官能基を含む多官能性有機化合物の少なくとも0.1好ましくは0.1～2.0モル%（二価フェノールおよび該多官能性反応成分の全モル数を基準にして）によりなる不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネート生成物である。さらに詳細に述べれば上記多官能性有機化合物は、



25 (III) (I)と(II)の混合物

よりなる群から選ばれたものである。式中A、BおよびDは水酸基、カルボキシル基、チオール基およびアミンよりなる群から独立して選出されるのであるが、(I)の基はオルソ対の一方の基がカルボキシル基である場合を除きフェニル環上において相互に対しオルソ位以外の位置にあることを要する。Rはメチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン、ペンチリデン、ヘキシリデン、ヘプチリデン、オクタリデン、ノニリデン、およびデシリデンの如き1ないし10個の炭素原子を含むアルキリデン基であり、R₁およびR₂は弗素、塩素および臭素の如きハロゲン、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基の如き3個までの炭素原子を含むアルキル基よりなる群から独立して選ばれたものであり、pおよびqは0ないし4の整数である。上記カーボネートポリカーサーはハロゲン化カルボニル、カーボネートエステルおよびハロフルオルレートよりなる群の中から選ばれる。本発明による新規にして改良されたポリカーボネートはさらに約10000～

(3)

特公 昭44-17149

5

100000の範囲にある平均分子量を特徴としており、かつ溶融状態において非ニュートン流動特性、すぐれた溶融弾性および高溶融強度を示す。

最も重要なことは本発明によるポリカーボネートが真の熱可塑性であり、加熱により軟化し、冷却とともに元の性質をとり戻す過程を繰り返すことができるという事実である。

本発明による不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートは酸受容体を含む不活性有機溶媒系中でカーボネートプリカーサーを二価フェノール(反応性基は2個の水酸基のみ)、および少なくとも0.1モル%の上記多官能性有機化合物と反応させることにより製造することができる。

少なくとも0.1モル%の上記多官能性有機化合物をポリカーボネート生成反応に添加することにより非ニュートン流動特性を示す真の熱可塑性ポリカーボネートが生成する。このことは全く予期されていなかった。例えば二価フェノールとハロゲン化カルボニルのポリカーボネート生成反応に三官能性添加剤を添加することに関する米国特許第2950266号および第3030335号明細書等により発表されている方法では、初期重合反応の直接の結果として架橋化生成物が生じない場合には二価フェノール、三官能性化合物、およびハロゲン化カルボニルの最終反応生成物は熱硬化性生成物となると教示している。

このほかに米国特許第3094508号のように二価フェノールのポリカーボネートに三官能性化合物を組入れる方法も報ぜられたが、この方法は融点300℃以上の極大分子量(200000以上)をもつ重合体の製造に限定されており、しかも温度範囲28~34℃というように極めてきびしい条件下に行われるものである。このような条件が必要なのはゲル化即ち不溶不融性生成物を避けるためと思われる。このような極大分子量、高融点をもつ重合体が成形用樹脂としては商業上利用価値にとぼしいという事実は別としても、その製造法が手数のかかる高価な工程条件の制御を要する点に困難がある。以上のはかにも例えば米国特許第3166606号などにより非ニュートン流動特性を示すポリカーボネート樹脂の製造法が報ぜられたが、これらポリカーボネートは相異なる還元粘度値を有する2種以上のポリカーボネートを物理的に配合するものである。さらにこれらポリカーボネートブレンドの製造に用いられる個々

6

のポリカーボネートはすべて二官能性反応成分からつくられている。

本発明による不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートの製造に際し二価フェノールおよびカーボネートプリカーサーと反応させる多官能性反応成分の量は、上記のような真の熱可塑性を有する不規則分岐状ポリカーボネートを製造するような量でなければならないという意味で厳密な規制がある。二価フェノールと多官能性反応物の総モル数を基準として0.1モル%より少ない量を用いると、得られた重合体は希望する非ニュートン特性を示さなくなる。二価フェノールと多官能性反応物の総モル数を基準として0.1~2.0、好ましくは0.3~1.0モル%の多官能性化合物を用いれば特に良好である。

本発明による不規則分岐状ポリカーボネートの製造にあたり実施例記載のものに代わつて使用できる多官能性化合物の例を次に示す。

6-ヒドロキシイソフタル酸、6-ヒドロキシテレフタル酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、3,3'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、4,4'-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)カブロン酸、4,4'-ビス(3-イソプロピル-4-カルボキシフェニル)ヘキサノール、6,6'-ビス(3-ブロム-4-ヒドロキシフェニル)カブリン酸、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベラルゴン酸、5,5'-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ノナノール、9,9'-ビス(3-ブロム-4-カルボキシフェニル)ヘンデカン酸。

実施例記載の多官能性有機化合物の代わりに本発明に使用できるチオール例としては3,5-ジヒドロキシチオフエノール、3,3'-(4-メルカプトフェニル)吉草酸、および1,3,5-トリメチルカプトベンゼンもこれに含まれる。

実施例記載の多官能性有機化合物の代わりに使用できるアミンの例としてはメラミン、ベンゾグアナミン、フェニルアセトグアナミン、トリエタノールアミン、および3-アミノ-5-ジヒドロキシフェノールもこれに含まれる。

式(I)に示す多官能性化合物を使用するにあつては3個の官能基はいかなる順位でフェニル環に置換されてもよい。ただし同一基は相互に対しオルソ以外の関係位置にあることを要する。室温で固体の多官能性有機化合物のうちあるものは該反

(4)

特公 昭44-17149

7

反応媒体に難溶であり、したがって所望の不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートを生成するための反応に入りにくい。本明細書において「難溶」とは有機溶剤である反応媒体100部中約5部以下の溶解度を有する特定の材料を意味する。驚くべき事実として難溶の多官能性化合物を微粉碎して使用する時は上記の困難を克服し希望する不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートを生成し得ることが判明した。その一つの方法は微粉碎した固体多官能性有機化合物をあるポリカーボネートに溶かし、この固溶体を反応媒体に添加して多官能化合物を微細に分割された状態で析出させるのである。別法では多官能化合物を溶剤に溶かし、この溶液を反応媒体に添加する。この場合にも多官能化合物が微細に分割された状態で析出する。

微細に分割された状態の有機多官能性化合物を使用することによりこれを容易に反応に参加させ希望する不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートを生成できるということとは本発明の驚異的発見である。多官能性有機化合物は微細に分割しない場合には目的のポリカーボネートを生成する反応に入ることができない。

単一相固溶体は2種の材料をポリカーボネートの軟化点以上の温度で混合することにより簡単に調製できる。このものを室温に冷却すれば上記2種材料の単一相固溶体である固体が得られる。本発明の実施にあたっては該多官能性化合物の融点または軟化点以上の温度は必要でない。

本発明に用いる固溶体をつくる実際の方法としては2種材料を在来のスクリュー押し出機のホッパーに入れ、ダイオリフィスから押し出せば所要の単一相固溶体がストランドとして得られる。押し出機バレル内の温度は該ポリカーボネートを溶融させる温度とすることができる。押し出機バレル内の温度は約150~400℃が好ましい。押し出されたストランドはペレットに寸断する。ポリカーボネート材料中に溶解する多官能性有機化合物の量は該多官能性有機化合物1~90重量%（ここに得る固溶体の全重量基準）の範囲で種々変更できるが、20~60重量%の範囲が好ましい。

多官能性有機化合物の粒度は該化合物のうち少なくとも50重量%、好ましくは80重量%が約100ミクロン以下の粒度を有するようにしな

8

ればならない。多官能性有機化合物を微細に分割された状態で有機溶剤反応媒体中に存在させるには幾つかの方法がある。本発明による新規固溶体を有機溶剤反応媒体中に添加する時は該多官能性有機化合物は所望の臨界粒度を有する微細に分割された状態で沈殿する。固溶体はペレットとして加えるのが好都合である。

別法では多官能性有機化合物をまず所望の臨界粒度に微粉碎し、次いでこれを上記反応媒体へそのまま添加する。さらに多官能性有機化合物をまず有機溶媒に溶かした後有機溶剤反応媒体に添加することもできる。これにより多官能性有機化合物は所望の粒度を有する微細に分割された状態で沈殿する。この最後の方法では多官能性有機化合物を溶かす溶媒が有機溶剤反応媒体と相溶性を有するものでなければならない。

上記有機溶剤反応媒体は多官能性有機化合物が難溶であるものでなければならないから上記溶媒は上記媒体と同一のものであつてはならぬことは勿論である。さらに上記溶媒は多官能性有機化合物が上記有機溶剤反応媒体に添加された後溶液状態を保持し得ないような量で用いられねばならない。即ち多官能性有機化合物は該反応媒体中で微粉碎された状態で析出しなければならない。実施例8の融媒の代わりに使用できる溶媒の例を挙げればジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、およびピリジンがこれに含まれるが、特に望ましいのはアセトンである。

本発明に使用できる難溶性多官能性有機化合物であつて実施例に掲げたものに代わり使用できる代表的な化合物は次のとおりである。

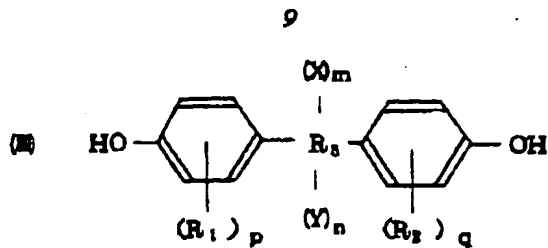
フロログリシノール、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、4,4-ビス(3-イソプロピル-4-カルボキシフェニル)ヘキサノール、3,5-ジヒドロキシチオフェノール、メラミン、トリエタノールアミン。

好ましい難溶性多官能性有機化合物はジフェノール酸である。

一般に2個のフェノール性水酸基のみが反応性基である任意の二価フェノールが本発明の不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートを作るために使用できる。一例として好適な種類の2価フェノールを構造式で示せば次のとおりである。

(5)

特公 昭44-17149



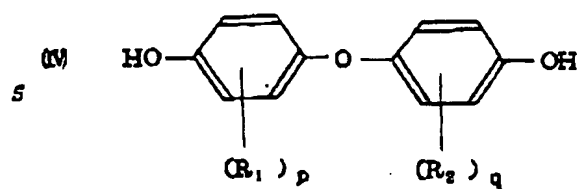
式中、 R_3 はメチリデン、エチリデン、プロピリリデン、ブチリデン、ペンチリデン、ヘキシリデン、ヘプテリデン、オクテリデン、ノニリデンおよびデシリデンの如き炭素原子1ないし10個を含むアルキリデン基、およびシクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプテリデンおよびシクロオクテリデンの如き環中に炭素原子5ないし8個を含む脂環式基よりなる群の中から選ばれ、 X および Y はフェニルであり、 m および n は同一でも相異なつていても差支えない0ないし1の整数であり、 R_1 、 R_2 、 p および q は式(Ⅷ)の場合と同じ意味を有する。

上式(Ⅷ)に属するビスフェノールの例を挙げれば次のとおりである。

1. 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3, 3-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2, 2-ビス(3, 5-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)ノナン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)ノナン、2, 2-ビス(3-プロピル-4-ヒドロキシフェニル)デカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロオクタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-ジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン。

本発明に使用できる二価フェノールの別の種類は下式で表わされる二価フェノールエーテルであ

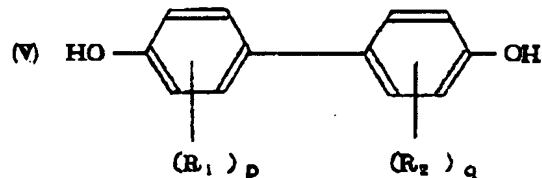
る。



ただし R_1 、 R_2 、 p および q は前述したものと同じ意味を有する。上式(X)に属するビスフェノールの例は次のとおりである。

ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-クロロ-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル。

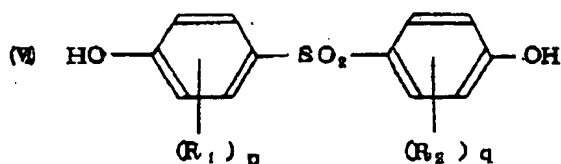
本発明に使用できる二価フェノールの今一つの種類は次の式で表わされるジヒドロキシジフェノールである。



ただし R_1 、 R_2 、 p および q は前述のものと同じ意味を有する。上式(V)に属するビスフェノールの例を挙げれば次のとおりである。

p , p' -ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-5, 5'-テトラブromo-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル。

本発明において二官能性化合物として使用できる二価フェノールの他の種類は次の式で表わされるジヒドロキシアリスルホンを含む。



(8)

特公 昭44-17149

11

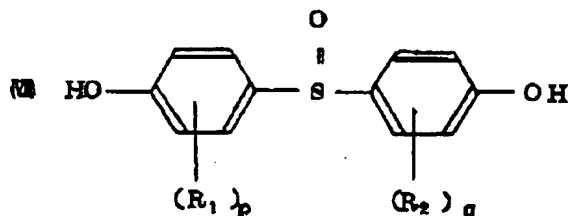
12

ただし R_1 , R_2 , p および q は前述のものと同じ意味をもつ。上式図に属するビスフェノールの例は次のとおりである。

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-5-エチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン。

本発明に使用できる二価フェノールの別の種類は、ジヒドロキシベンゼンおよび例えばレゾルシン、ヒドロキノン、1,4-ジヒドロキシ-2-クロロベンゼン、1,4-ジヒドロキシ-2-ブromoベンゼン、1,4-ジヒドロキシ-2,3-シクロベンゼン、1,4-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、1,4-ジヒドロキシ-2,3-ジメチルベンゼン、1,4-ジヒドロキシ-2-ブromo-3-プロピルベンゼンの如きハロゲンまたはアルキル置換ジヒドロキシベンゼンを含む。

本発明に使用できるさらに別の二価フェノールの種類は例えば次式で表わされる如きジヒドロキシフェノール・スルホキシドを含む。



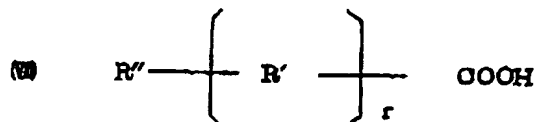
式中 R_1 , R_2 , p および q は前述のものと同じ意味をもつ。上記に属するビスフェノールの例は次のとおりである。

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3-メチル-5-エチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3,5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド

本発明による芳香族熱可塑性カーボネート重合体を製造するにあたり2種または3種以上の異なる二価フェノールの混合物を使用できることは勿論である。

さらに二価フェノール(または2種以上の異なる二価フェノールの混合物)と、カーボネートポリカーサーと、多官能性有機反応成分との間のポリカーボネート生成反応に二官能性カルボン酸を添加することも本発明の範囲に属する。

一般に線状ポリエステル製造に従来より使用されている任意の二官能カルボンが本発明の不規則分岐熱可塑性ポリカーボネートの製造に使用できる。有用なカルボン酸の例としては脂肪酸カルボン酸、脂肪族芳香族カルボン酸またはこれらの酸は一般に次式で表わされる。



ただし R はメチレン、エチレン、プロピレン、エチリデン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチレン、ブチリデン、イソブチリデン、アミレン、イソアミレン、アミリデン、イソアミリデン等の如きアルキレンまたはアルキリデン基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等の如き脂環式基、エチレン系不飽和結合を含むアルキレン、アルキリデンまたは脂環式基、フェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、置換フェニレン等の如き芳香族基、およびトリレン、キシレン等の如きアラルキル基であり、 R'' はカルボキシル基または水酸基であり、 r は R'' が水酸基の場合1であり、 R'' がカルボキシル基の場合0または1である。したがって上記ジカルボン酸はモノヒドロキシ・モノカルボン酸またはジカルボン酸となる。

本発明の範囲は蔞酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、およびセバシン酸の如き直鎖パラフィン炭化水素から誘導された飽和脂肪族二塩基酸の使用も含まれる。さらにハロゲン置換脂肪族二塩基酸も含まれる。チオジグリコール酸またはジグリコール酸の如きその脂肪族鎖の中に異なる原子を含んでいる脂肪族カルボン酸も本発明に使用できる。またマレイン

(7)

特公 昭44-17149

13

酸または酸の如き不飽和酸も有用である。

本発明に使用できる芳香族および脂肪族一芳香族ジカルボン酸の適当な例としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ホモフタル酸、*o*-*m*-および*p*-フェニレンジ酢酸、およびジフェニル酸、1,4-ナフタール酸の如き多環式芳香族酸がこれに含まれる。

ヒドロキシ酸の例としてはヒドロキシ酪酸、グリコール酸および乳酸の如き脂肪族ヒドロキシ酸がある。芳香族および脂肪族一芳香族ヒドロキシ酸の例にはマンデル酸、*p*-*m*-および*o*-ヒドロキシ安息香酸がある。1,2-ヒドロキシステアリン酸の如きヒドロキシ置換長鎖脂肪酸も使用できる。テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロテレフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸(カルビン酸またはナジン酸ともいう)、ヘキサクロール3,6-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸(クロルエンド酸ともいう)、しょうのう酸を含む脂肪族酸も使用できる。2種以上の異なる二官能性カルボン酸の混合物も使用できる。本明細書においてカルボン酸とはこのような材料の混合物をも含むものとする。本発明に有用な二官能性カルボン酸の別の例は米国特許第3169121号(発明者ゴールドバーグ)にも見出される。

二価フェノール、カーボネートブリカーサー、および多官能性有機化合物の間のポリカーボネート生成反応に添加できる二官能性カルボン酸の量は、反応混合物に仕込まれる二価フェノールおよび多官能性有機反応成分の量に依存し、広い範囲内において種々変えることができるが、唯一の制約として目的のポリカーボネート中において多官能性反応成分の量が少なくとも0.1、好ましくは0.1~2.0モル%(ジヒドロキシフェノール、多官能性反応成分および二官能性カルボン酸の全モル数基準)に等しくならねばならない。

本発明のポリカーボネートを製造する反応に使用する酸受容体は有機物質でも無機物質でもよい。有機酸受容体の例は例えばピリジンの如き第三アミンである。ピリジンは比較的安価で、入手が容易であるので特に好ましい。この目的で使用できる他の適当な第三アミンの例としてはトリエチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジエチルアニリンおよび*N*-メチルピペリジンが含まれる。ここに使用できる無機酸受容体はアルカ

14

リまたはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩およびりん酸塩を含む。

本発明による不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートの製造に使用されるカーボネートブリカーサーは、ハロゲン化カルボニル、カーボネートエステルおよびハロホルメートよりなる群から選ぶことができる。ここに使用するハロゲン化カルボニルは臭化カルボニル、ふつ化カルボニル、塩化カルボニル等、およびそれらの混合物である。ここに使用できるカーボネートエステルの代表例はジフェニルカーボネート、ジ-(クロロフェニル)カーボネート、ジ-(ブromoフェニル)カーボネート、ジ-(トリクロロフェニル)カーボネート、ジ-(トリブromoフェニル)カーボネート等の如きジ-(ハロフェニル)カーボネート、ジ-(トリル)カーボネート等の如きジ-(アルキルフェニル)カーボネート、ジ-(ナフチル)カーボネート、ジ-(クロロナフチル)カーボネート、フェニルトリルカーボネート、クロロフェニルクロルナフチルカーボネート、およびこれらの混合物である。ここに使用するに適したハロホルメートは二価フェノールのビスハロホルメート(ヒドロキノン等のビスクロルホルメート)、またはグリコールのビスハロホルメート(エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール等のビスハロホルメート)である。カーボネートブリカーサーとしては他にも種々公知のものがあるが、塩化カルボニル(ホスゲン)が特に望ましい。

一般に反応混合物に仕込まれる二価フェノールおよび多官能性有機化合物の総重量に対し過剰のカーボネートブリカーサーを使用すべきである。この点に関しては5~10%の過剰で充分である。

本発明の実施に当たつて不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートを製造するのに使用する方法は二価フェノールと少なくとも0.1モル%の多官能性有機化合物との混合物とカーボネートブリカーサーを少なくとも35℃の温度で、かつ不規則分岐状ポリカーボネートを生成するに充分な速度で反応させることからなる。この方法の重要な特徴はカーボネートブリカーサー、二価フェノールおよび多官能性有機化合物間の反応がゲル化または架橋化した物質を生成しないような速度でカーボネートブリカーサーを添加せねばならないという点にある。カーボネートブリカーサー添加の速度は

(8)

特公 昭44-17149

15

反応が終点を経て進行する間において毎分0.5～1.0.0部特に1.0～5.0部(該カーボネートブリカーサー100部を基準)とするのが望ましい。この反応の終点は公知である。更にカーボネートブリカーサーとしてハロゲン化カルボニルを使用し本発明によるポリカーボネートを製造する場合に最適な使用温度は35～145℃である。本発明において35℃以上というような高温で反応物のゲル化または架橋化が生じないということは当該技術に精通する者にとっては驚異的な成果である。

本発明によるカーボネートブリカーサーと、二価フェノールと、多官能性有機化合物との間の反応は目的の不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートのための有機溶剤中で行う。この溶剤は重合反応に参加せず、かつ生成した重合体に悪影響をおよぼさぬという意味で不活性である。適当な有機溶剤の例はメチレンクロライド、二塩化エチレン、ジオキサン、およびクロロベンゼンである。このほかにも適当な公知のポリカーボネート樹脂用溶剤のあることは周知のとおりである。

本発明による不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートの工業的製法として好ましい方法ではポリカーボネート生成反応に無機酸受容体を使用する。この種の方法は本出願人の米国特許出願第178254号(1962年3月8日)に記載されている。同出願をここに引用して本発明の一部にこれを組み入れることにする。

一般的に述べれば、この方法は塩化カルボニルの如きハロゲン化カルボニルを単一液相中に固体粒子が懸濁しているスラリーの中へ通すのである。上記固体粒子の懸濁液は二価フェノールと、二価フェノール1モルにつき少なくとも2モルの少なくとも1種の酸受容体とを含み、上記酸受容体はアルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、およびりん酸塩よりなる群から選ばれる。上記単一液相は生成するカーボネート重合体のための溶剤であるが酸受容体には非溶剤である不活性の有機液体を含み、固体相を有する反応混合物を形成し、かつ上記不活性有機液体中に溶けているポリカーボネートの溶液を含む。

本発明による熱可塑性芳香族カーボネート重合体を上記方法により製造するにあたり2種または3種以上の二価フェノールを反応混合物に仕込むことは本発明の範囲に属する。希望するなら重合

16

触媒を添加してもよい。好適な重合触媒は例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、N,N-ジメチルアニリン、の如き第三アミン類、例えば臭化テトラエチルアンモニウム、臭化セチルトリエチルアンモニウム、沃化テトラ-n-ヘプチルアンモニウム、臭化テトラ-n-プロピルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、沃化テトラ-n-ブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウムの如き第4アンモニウム化合物、および例えば臭化n-ブチルトリフェニルフォスフォニウム、臭化メチルトリフェニルフォスフォニウムの如き第四フォスフォニウム化合物である。触媒の使用量はスラリーに最初に仕込まれる二価フェノールのモル数を基準として0ないし約4%の範囲とすることができる。

さらに上記スラリーには分子量調節剤を添加してもよい。上記調節剤の例としては一官能性ヒドロキシ、カルボキシおよびチオール化合物、例えばフェノール、p-第三ブチルフェノール等、安息香酸、酢酸等、メタノール、エタノール、オクタノール等の如き1～10個の炭素原子を有する脂肪族アルコールなどがある。分子量調節剤の量は反応混合物に最初に仕込まれる二価フェノールの重量を基準として4.0重量%までの範囲で種々変更できる。

本発明の範囲内において使用でき、かつ本発明の実施にあたり特に望ましい有機液体の例はメチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、およびクロロベンゼンである。

重合工程に使用する不活性有機液体の量には厳密な規定はなく、反応の完了時に存在するすべてのポリカーボネートを溶かし、反応混合物から所望の重合体を容易に分離できるようにするに十分な量を使用することが必要なだけである。通常は該不活性有機液体中の重合体が5～20%溶けている溶液を提供するに十分な不活性有機液体を使用する。あるいは反応混合物に最初に仕込まれる二価フェノールの約5～20倍(重量)の不活性有機液体を使用する。上記重合体溶液の粘度が大きすぎて無機固相から分離困難である場合には、該有機液体を反応混合物に追加して分離しやすくし得ることは勿論である。

重合反応に使用する無機の酸受容体の量は、使用する無機材料、希望する重合度、および重合触

(9)

特公 昭44-17149

17

媒(使用する場合には)の添加量に応じて、反応混合物に最初仕込まれる二価フェノール1モルあたり約2~8モルの範囲で変えることができる。一般的にいえば、水酸化カルシウムの使用が望ましいが、その他のアルカリ、またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩も使用できる。この種無機酸受容体の2種または3種以上の混合物をこの目的に使用できることはいうまでもない。

重合反応の完了後、合成されたポリカーボネートの溶液よりなる単一液相を、従来既知の液体・固体分離法例えば濾過、遠心分離等の後傾瀉によつて残余の反応混合物よりなる無機固相から分離するのである。ここに得られるポリカーボネート溶液は反応中に生成する重合体の理論量の90%以上を含んでいる。希望するなら濾過工程により濾別されたフィルターケーキ、または傾瀉後の固体層を重合反応に用いた不活性有機溶剤で繰り返し洗つて残留ポリカーボネートを分離することもできる。この洗浄液は次のポリカーボネート分離に先立つてポリマー溶液と一緒にしてもよい。

溶剤溶液からのポリカーボネートの分離はペンタン、ヘキサン、ヘプタン、混合石油スピリット等蒸留により重合体の分離を可能にする程度に該重合体溶液と異なる沸点を有する脂肪族炭化水素を添加する方法、ノタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノールの如き非溶媒である脂肪族アルコールを添加する方法、あるいは単に重合体溶液を蒸発乾固するなど、種々の方法により行うことができる。

次に本発明の実施例を掲げる。

実施例 1

この実施例ではビスフェノール-Aにより代表される二価フェノール、フロログリノールにより代表される三官能性化合物、およびホスゲンにより代表されるハロゲン化カルボニルから本発明の熱可塑性カーボネートポリマーを合成する方法を示す。

ガラスで内張りした113.5628ℓ(30ガロン)の反応器中に入れた94.349kg(208ポンド)のメチレンクロライド中5.897kg(13.0ポンド)(25.9モル)のビスフェノール-Aと、49g(0.39モル)のフロログリニンと、4.87618kg(10ポンド12オンス)(62.4モル)のピリジンとを溶かした溶液へ攪拌下に毎分約63.5g(約0.14ポンド)の速度

18

でホスゲンを通じた。ホスゲンの添加は液化点または化学量論的終点を越えて4分間持続した。反応混合物を283.9070ℓ(75ガロン)

1.89271ℓ(0.5ガロン)の濃塩酸を含む189.2713ℓ(50ガロン)の蒸留水の中へ残らず移した。反応器37.8543ℓ(10ガロン)のメチレンクロライドで洗い、この洗液も上記反応器に移した。15分間にわたり攪拌した後、水層を傾瀉によつて分離し、残った樹脂溶液を189.2713ℓ(50ガロン)の蒸留水で攪拌することにより4回洗浄した。各洗浄における傾瀉後残った水は50ミクロン型遠心濾過器で濾過するとともに液体・液体間遠心分離を行つて除去した。精製した樹脂溶液は体積56.7814ℓ

(15ガロン)で、約7%の樹脂含有量を有し、塩素イオン含有率は30ppmであつた。樹脂は2回に分けて沈殿法により回収した。各回につき溶液の半分28.39070ℓ(7.5ガロン)を上記反応器に入れて34.0688ℓ(9ガロン)のメチレンクロライドで冷釈し、151.4171g(40ガロン)のヘプタンを激しく攪拌しつつ徐々に添加した。この混合物を30分間攪拌した後、沈殿した重合体を遠心分離機により分離した。ここに得た白色粒子を空気循環用蒸気がまに入れ121℃で71時間乾燥した。得られたカーボネート重合体は0.87(0.4g/100mlジオキサン、30.0℃)の還元粘度を有し、測定できる塩素含有率は19ppmであつた。

このポリマーを実験用押し出機(Wayne Machine社製)によつて288℃で押し出してペレットにした。次にこのペレットを0.070871kg(2.5オンス)型成形プレス(Wayne Machine社製)により320℃で射出成形して0.3175cm×1.27cm×6.35cm(1/8"×1/2"×2 1/2")の押し出棒をつくつた。これら棒の性質を表Iに示す。

(10)

特公 昭44-17149

19

20

表 I

ビスフェノール-A・ポリカーボネートの0.3175cm
(1/8インチ)棒成形品とフロログリシン1.4モル%
を含有する実施例1のポリカーボネートの性質比較表

	ビスフェノール-A ポリカーボネート	実施例1の ポリカーボネート
還元粘度 (0.4g/100mlのジオキサン中30℃で)	0.65	0.84
成形温度(シリンダ)	304℃	320℃
加熱至温度(A.S.T.M.試験法D1637)		
18.5617kg/cm ² (264psi)にて	132~138℃	142℃
4.6403kg/cm ² (66psi)にて	132~138℃	148℃
破断を生じる歪率(4点曲げ)*		
アセトン中にて	0.2~0.3	2.3
CO ₂ 中にて	0.2~0.3	0.4~0.5

* 4点曲げ試験——試料を2点で支え、他の2点に等圧を加える。通常試料中央部を支え両端を加圧する。

実施例 2

20.0gの工業用ジフェノール酸(内80%は粒径500ミクロン以上)と、180.0gのポリカーボネートを1.89271g(1/2ガロン)ジャーに入れ約1時間にわたり転漚混合した。この実施例に使用したポリカーボネートは「ビスフェノール-A」とホスゲンにより合成したものである。この材料は空気循環炉内で一晚乾燥させた。この後混合物を小型の実験用押し出機によつて約200℃で押し出すと押し出機ダイの穴から清澄な単一相ストランドが得られた。ストランドは長さ0.3175cm(1/8インチ)のペレットに寸断した。次いでこの押し出された材料を電位差滴定すればジフェノール酸10重量%を含有する事がわかった。この材料はポリカーボネートにジフェノール酸が溶けてできた単相固溶体であつた。

実施例 3

237mlのメチレンクロライドと、79mlのヘプタンと、0.6g(6.3×10⁻³モル)のフェノール(メチレンクロライド1mlあたり0.040gの溶液として添加)と、0.036g(0.46×10⁻³モル)のビリジン(メチレンクロライド1mlあたり0.009gの溶液として添加)とを

500ml樹脂フラスコに入れた。磁気攪拌機により攪拌した実施例2で作つたペレット0.232gをフラスコに添加した(ジフェノール酸0.229g、0.80×10⁻³モルを添加したことになる)。ペレットはメチレンクロライド反応媒体中に溶け、ジフェノール酸は微細粒状に沈殿する。その75%は粒径が50ミクロン以下であつた。50.0g(0.219モル)のビスフェノール-Aと、57.1g(0.77モル)のCa(OH)₂を添加した。二重アンカー・ガラス型攪拌器、還流凝縮器、温度計およびホスゲン導入管を上記フラスコに取り付けて反応装置を完成した。ホスゲンは混合物を急速に攪拌しつつ毎分約0.3gの割合で添加した。ホスゲンの化学量論的量を添加した時還流温度の低下、および混合物粘度の急上昇が認められた。ホスゲン添加物を5分間またはそれ以上継続した。反応混合物をメチレンクロライド500mlで希釈し、ガラスびん中2400r.p.m.で30分間にわたり遠心分離した。ポリカーボネートの清澄なメチレンクロライド溶液を反応残留物から分離し、ワーリングブレンダーに入れた1500mlのメタノールへ徐々に添加した。繊維状に沈殿したポリカーボネート

(11)

特公 昭44-17149

21

を吸引濾過し、200ml(合計)のメタノールでロートにより2回洗った。ポリカーボネートを別のブレンダー中800mlのメタノールで再度スラリー化してから濾過しさらに2回以上洗った。白色の繊維状粉末を空気循環炉に入れ125℃で一晩乾燥した。このポリマーは還元粘度0.69(0.4g/100mlジオキサン、30℃で)を示した。

実施例 4

実施例1により調製したペレットの代わりに、粒径が80%まで約10ミクロンとなるよう微粉砕した固体ジフェノール酸を用いて実施例3の実験を行つたところ、実施例2と本質的に同一な結果が得られた。

実施例 5

実施例1によりつくつたペレットを用いる代わりに、ジフェノール酸をまず約19mlのアセトンに溶かす方法で実施例2の実験を行つた。この溶剤溶液を反応混合物に添加した。ジフェノール酸が微細粒状に沈殿した。沈殿粒の60%は約50ミクロン以下の粒径を有していた。ポリマーの分析結果は本質的に実施例2の場合と同様であつた。

実施例 6

約75%が500ミクロン以上の粒径を有するジフェノール酸を用いて実施例3の実験を行つた。ポリマーを分析したところ、ジフェノール酸は約6%しか反応生成物に認められなかつた。この実施例によりジフェノール酸の粒径における臨界性の実証された。

実施例 7

下記の材料を実施例3と全く同じ方法で処理した。

ビスフェノール-A	50.0g(0.219モル)
$O_3(OH)_2$	57.1g(0.77モル)
メチレンクロライド	237ml(全量)
ヘプタン	79ml
ビリジン	0.036g(0.46×10^{-3} モル)(メチレンクロライド1mlあたり0.009gの溶液として)
微粉末状ジフェノール	0.0487g(ジフェノール酸0.481g即ち 1.7×10^{-3} モル)

ここに得たポリカーボネートは還元粘度0.76(0.4g/100mlジオキサン、30.0℃)を示した。分析により反応装置に仕込まれたジフェノール酸の75%が最終のポリマーに組込まれたことが示された。

22

ール酸の75%が最終のポリマーに組込まれたことが示された。

実施例 8

この実施例は三官能性反応物として、2,4-ジヒドロキシ安息香酸を使用して本発明による熱可塑性カーボネートポリマーを合成する方法を示す。

400mlのメチレンクロライド中にビスフェノール-A 50.0g(0.22モル)と、2,4-ジヒドロキシ安息香酸0.462g(0.003モル)と、ビリジン43.7g(0.55モル)とを溶かした溶液へ急速に攪拌しつつ毎分約0.6gの割合でホスゲンを通じた。

ホスゲンの化学量論量による添加は還流温度の低下と、反応混合物の急激な粘度上昇により確認し、この後ホスゲンをさらに5分間にわたり引き続き添加した。この後反応混合物をさらに10分間攪拌した。反応混合物をワーリングブレンダーに入れた1500mlのメタノールへ急速に攪拌しつつゆつくりと注入した。これよりポリカーボネートが沈殿した。この白色繊維状沈殿物を吸引濾過し、ブレンダー中で1000mlのメタノールで再スラリー化する方法で3回洗った。3回洗浄後の濾過物にホスホモリブデン酸試験を行つたところビリジンを含有していなかつた。真空デシケータ中100℃/30mmで一晩乾燥後、ポリカーボネートは還元粘度0.87(0.4g/100mlジオキサン、30℃で)を示した。

実施例 9

この実施例は本発明による熱可塑性ポリカーボネート合成用三官能性化合物としてトリメシン酸を用いる方法を示す。下記の材料を実施例8の場合と全く同じ方法で処理した。

ビスフェノール-A	50.0g(0.22モル)
トリメシン酸	0.630g(0.003モル)
ビリジン	43.7g(0.55モル)
メチレンクロライド	500ml

ここに得た分岐状ポリカーボネートは還元粘度0.51(0.4g/100mlジオキサン、30℃で)を示した。

実施例 10

300mlのメチレンクロライドにビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン28.2g(0.11モル)、ジフェノール酸0.43g(1.5×10^{-3} モル)、およびビリジン43.7

(12)

特公 昭44-17149

23

g (0.55 モル) を溶かした溶液へ毎分 0.3 g の割合でホスゲンを撹拌下に通じた。反応混合物は 500 ml 用樹脂ポットに入れた。この樹脂ポットには還流凝縮器、温度計、撹拌機、フラスコ底部に伸びる気体導入管を取り付けておいた。ホスゲンの添加は沸点または化学量論的終点に達した後 5 分経過後に終了した。空気を吹き込みつつ反応混合物をさらに 10 分間撹拌した。

ワーリングブレンダー中の 1000 ml のメタノールに反応混合物を圧入して重合体を沈殿させた。白色の繊維状重合体を吸引濾取し、ブレンダー中で新しいメタノール 1000 ml で 3 回スラリー化を行つた。このポリカーボネートは 11 ϕ で一晚乾燥後還元粘度 0.70 g/dl (0.4 g/100 ml ジオキサン、30 ϕ で) を示した。

実施例 11

下記の材料を実施例 10 と全く同じ方法で処理した。

p, p'-ジヒドロキシジフェニル	20.5 g (0.11 モル)
ビスフェノール-A	25.0 g (0.11 モル)
ジフェノール酸	0.43 g (1.5×10^{-3} モル)
ピリジン	53.7 g (0.68 モル)
フェノール	1.0 g (0.11 モル)
メチレンクロライド	200 ml

生成したポリカーボネートは還元粘度 0.63 g/dl、(0.4 g/100 ml) を示した (ジオキサン、30 ϕ)。

実施例 12

下記の材料を用い、毎分 0.05 g の割合でホスゲンを使用した点を除き実施例 10 と全く同じ処理を行つた。

2,2-ビス(3,5-ジクロル、4-ヒドロキシフェニル)プロパン	40.3 g (0.11 モル)
ピリジン	43.7 g (0.55 モル)
ジフェノール酸	0.43 g (1.5×10^{-3} モル)
メチレンクロライド	550 ml

生成ポリカーボネートは 30.0 ϕ でジオキサン中 0.86 g/dl (0.4 g/100 ml) の還元粘度を示した。

24

実施例 13

次の材料を実施例 10 と全く同じ方法で処理した。

1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	32.6 g (0.11 モル)
ピリジン	43.7 g (0.55 モル)
ジフェノール酸	0.43 g (1.5×10^{-3} モル)
メチレンクロライド	200 ml

生成ポリカーボネートは 30 ϕ でジオキサン中 0.4 g/dl (0.4 g/100 ml) の還元粘度を示した。

15 実施例 14

次の材料を実施例 10 と全く同じ方法で処理した。

ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン	61.2 g (0.20 モル)
ビスフェノール-A	11.4 g (0.005 モル)
ジフェノール酸	0.43 g (1.5×10^{-3} モル)
ピリジン	100.0 g (1.26 モル)
メチレンクロライド	365 ml

生成したポリカーボネートは 30.0 ϕ でジオキサン中 0.94 g/dl (0.4 g/100 ml) の還元粘度を示した。

実施例 15

下記材料を実施例 12 と全く同じ方法で処理した。

ビスフェノール-A	50.0 g (0.22 モル)
2,4,4'-トリヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニル	0.774 g (0.003 モル)
ピリジン	43.7 g (0.55 モル)
メチレンクロライド	450 ml

生成ポリカーボネートは 30 ϕ でジオキサン中 0.61 g/dl (0.4 g/100 ml) の還元粘度を示した。

(13)

特公 昭44-17149

25

実施例 16

温度計、攪拌機、還流凝縮器、反応器底に伸びるガス導入管を備えた113.5628ℓ(30ガロン)用ガラス張り反応器に入れた85.203kg(168ポンド)のメチレンクロライドに11.340kg(25.0ポンド)(49.7モル)のビスフェノール-Aと、47.5g(0.38モル)のフロログリシノールと、155.0g(1.7モル)のフェノールと、9.072kg(20ポンド)(115.4モル)のビリジンを溶かした溶液に10毎時約14.9352ℓ(約49フィート³)の割合でホスゲンを攪拌下に吹き込んだ。濃化点即ち化学量論的終点に達した時ホスゲンの導入率を毎時8.2296ℓ(27フィート³)の割合に下げ、この割合で4分間導入した。283.9070ℓ(75ガロン)用かまに入れた濃塩酸283.9070ℓ(0.75ガロン)を含有する189.2713ℓ(50ガロン)の蒸留水へ反応混合物を残らず移した。反応器を37.8543ℓ(10ガロン)のメチレンクロライドで洗い、この洗液を上記かま20に加えた。15分間攪拌した後、水層を傾瀉により分離し、残留した樹脂溶液を189.2713ℓ(50ガロン)の蒸留水で攪拌することにより4回洗った。各洗浄における傾瀉後、残留水を液体-液体間遠心分離法で除去した。これに加え最後の25樹脂溶液は遠心分離後50ミタロン型遠心濾過機に通した。このようにして精製された樹脂溶液は、体積75.7085ℓ(20ガロン)樹脂含有率14.9%塩素イオン含有率28ppmであつた。樹脂溶液を急速に攪拌しつつ189.2713ℓ(50ガロン)のヘプタンを急速に添加することにより樹脂を回収した。この混合物は30分間攪拌し、遠心分離機によつて白色のポリカーボネート粒を分離した。重合体を空気循環蒸気炉に入れ121℃で48時間乾燥させた。乾燥ポリカーボネートは30℃でジオキサン中0.64g/dℓ(0.4g/ml)の還元粘度を示した。塩素イオンの含有率は5ppmであつた。合計10.6598kg(23.5ポンド)のポリマーを得た。

実施例 17

フェノールの使用量を185g(2.0モル)に増加した点を除き実施例16と全く同じ分量および方法を用いた。

ここに得た11.7029kg(26.8ポンド)のポリカーボネートの還元粘度は0.56、塩素イオ

26

ン含有率は4ppmであつた。

実施例 18

下記材料を実施例16と全く同じ方法で処理した。

ビスフェノール-A	11.340kg(25ポンド)(49.7モル)
フロログリシン	143g(1.13モル)
ビリジン	10.51805kg(23ポンド3オンス)(133.0モル)
フェノール	310g(3.3モル)

メチレンクロライド 76.657kg(169ポンド)

生成ポリカーボネートは30℃でジオキサン中0.59g/dℓ(0.4g/100ml)の還元粘度を示し、塩素イオン含有率は8ppmであつた。

実施例 19

下記材料を実施例16と全く同じ方法で処理した。

ビスフェノール-A	11.340kg(25.0ポンド)(49.7モル)
ジフェノール酸	324g(1.13モル)
ビリジン	9.24209kg(20ポンド6オンス)(116.9モル)
フェノール	270g(2.9モル)
メチレンクロライド	77.110kg(170ポンド)

生成ポリカーボネートは30℃でジオキサン中還元粘度0.58g/dℓ(0.4g/100ml)を示し、塩素イオン2ppmを含有していた。

実施例 20

実施例16の場合と全く同じ装置および方法で次の材料を反応させた。

ビスフェノール-A	9.072kg(20.0ポンド)(39.7モル)
Ca(OH) ₂	10.48970kg(23ポンド2オンス)(141.6モル)
ビリジン	1.6g(0.020モル)
フェノール	100g(1.01モル)

ジフェノール酸 49.0g

メチレンクロライド 79.832kg(176ポンド)

反応混合物は30℃まで放冷し、メチレンクロ

(14)

特公 昭44-17149

27

28

ライド1.13563リットル(3ガロン)を添加した。

反応混合物を208.1985リットル(55ガロン)用かまに移し反応器を洗ったメチレンクロライド2.27126ℓ(6ガロン)をこれに加えた。急速な攪拌下に水2.460527(6.5ガロン)を加えて無機残留物を混合した。この後ろ過助剤としてけいそう土(High-flow Super-Ocell)を攪拌下に添加し、混合物を横平板型フィルタープレス(Spallier 濾過器)へポンプで送りこみ、次いで1ミクロン型遠心濾過器に通した。

288.9070ℓ(75ガロン)沈殿槽に合計56.7814ℓ(15ガロン)の光沢のある清澄な最終樹脂溶液が得られた。この溶液を急速に攪拌しつつ189.2713リットル(50ガロン)のヘプタンを添加してポリカーボネートを沈殿させた。懸濁状白色ポリマーを遠心分離機で分離した。

水蒸気炉中121℃で48時間乾燥後、ポリカーボネートは80℃でシオキササン中0.59g/dℓ(0.4g/100ml)の還元粘度を示した。塩素イオン含有率は20ppmであつた。重合体の収量は4.7628kg(10.5ポンド)であつた。

本発明による熱可塑性カーボネート重合体の非ニュートン流動特性を実証するため、ASTM標準試験法D1238-62Tに適合する器具(F. F. Slocumb Corp. デラウェア州ウィルミントン市一製)を用いた。試料の状態はすべて上記試験法の要求に従つて整備した。使用温度は80℃±0.2℃であつた。全般的に一回分の材料を試験温度に加熱したシリンダに仕込んでから、ピストンを取り付け、特定の荷重をピストンに加えて溶融重合体をオリフィスから押し出した。特*

* 定時間内にオリフィスから押し出された重合体の質量および体積のうち一方または双方を測定した。この双方を測定した場合にはオリフィスを通る重合体の流れの体積速度Qを溶融体の密度から計算できる。次に示す流体の流れに関する方程式を用いて溶融体の見掛け粘度を計算できる。

$$\eta = \frac{S}{D} = \frac{P r}{2 l} \frac{40}{r^3}$$

ただしηは見掛け粘度(ポンド力秒/平方インチ)、Sはせん断応力(psi)、Dはせん断速度(1/秒)、Pは圧力(psi)、Qは流れの体積速度(立方インチ/秒)、rは管の半径(インチ)、Lは管の長さ(インチ)を表わす。したがつて特定の器具の圧力条件と温度条件の特定の組み合わせのもとでは重合体の見掛け粘度ηは流れの体積速度Qの間接的関数であり、この故に特定時間中に押し出された重合体溶融体の質量または体積は試験状態下における重合体の見掛け粘度ηの間接的関数である。

このようにして溶融状態においてニュートンの挙動からあまり逸脱しない重合体のオリフィスを通る押し出速度はピストンに加わる圧力における変化に正比例する。理想的なニュートン流動特性を有する重合体をシリンダに充填し2.160gの荷重をピストンに加える場合(これは溶融体に対し3.04kg/cm²の圧力を加えることに相当する)、10分間に押し出される重合体の質量はピストンに対し3.040kg/cm²(2.1600g)の荷重が加わつた場合に押し出される同じ重合体の質量の1/10と厳密に等しくなる。

理想的ニュートン重合体溶融体の場合次の比がなりたつ。

$$10 \times \frac{\text{ピストンに対し2.1600gの圧力を加えた場合} \\ 10分間に押し出される重合体のグラム数}{\text{ピストンに対し2.160gの圧力を加えた場合} \\ 10分間に押し出される重合体のグラム数} = 1.0$$

我々はこの比をメルトインデックス比(以下M. I. R. と略称する)と名付けた。M. I. R. が1.0より大の時重合体溶融体の流れは非ニュートンとなる。

この器具を用いる場合にはオリフィスの直径に対し押し出された重合体ストランドの直径を測定することにより溶融体弾性を観察することもできる。市販のビスフェノール-Aポリカーボネート

の試料は一般にほとんど膨潤しなかつた。本発明による芳香族熱可塑性ポリカーボネートは100%膨潤を示す場合が多かつた。

本発明による芳香族熱可塑性重合体の試料20種についてM. I. R. の値を実測し、これを市販ポリカーボネート樹脂のM. I. R. 実測値と比較した。この比較試験の結果を次の表IIに示す。

45 ○

(15)

特公 昭44-17149

29

30

表
Ⅱ
三 官 能 性 材 料

試料 番号	種 類	重合体中 のモル数	重合体の 還元粘度	M. I. R. 値
1	ジフェノール酸	1.35	0.70	2.9
2	ジフェノール酸	1.35	0.63	2.2
3	フロログリシン	0.75	0.64	2.5
4	フロログリシン	0.75	0.56	2.2
5	フロログリシン	1.49	0.51	2.1
6	フロログリシン	1.49	0.58	2.8
7	フロログリシン	1.49	0.61	2.9
8	フロログリシン	1.49	0.66	3.6
9	ジフェノール酸	0.37	0.56	1.6
10	ジフェノール酸	0.37	0.60	2.1
11	ジフェノール酸	0.37	0.66	2.6
12	ジフェノール酸	0.37	0.73	2.7
13	ジフェノール酸	0.75	0.56	2.3
14	ジフェノール酸	0.75	0.61	3.0
15	ジフェノール酸	0.75	0.66	3.0
16	ジフェノール酸	1.49	0.52	0.23
17	ジフェノール酸	1.49	0.56	3.2
18	ジフェノール酸	1.49	0.66	3.6
19	ジフェノール酸	1.49	0.66	3.2
20	ジフェノール酸	1.49	0.73	3.7
21	なし(コントロール)	—	0.59	0.93
22	なし(コントロール)	—	0.70	1.1
23	なし(コントロール)	—	0.65	1.2

上表中供試芳香族熱可塑性重合体合成用として用いた二価フェノールは試料1および2を除きすべてビスフェノール-Aである。試料1の熱可塑性重合体は2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン0.11モルと、ジフェノール酸 1.5×10^{-3} モルと、ホスゲンとの反応生成物である。試料2の熱可塑性重合体はp,p'-ジヒドロキシジフェニル0.11モルと、ビスフェノール-A0.11モルと、ジフェノール酸 1.5×10^{-3} モルと、ホスゲンとの反応生成物

である。対照試料(試料21, 22および23)は還元粘度を異にする市販のビスフェノール-Aポリカーボネートである。

以上に説明したとおり本発明は市販の既知ポリカーボネートより一段とすぐれた化学的および物理的性質を有する不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートを提供するものである。例えば本発明による芳香族熱可塑性重合体は、在来のものに見られる抗張力および衝撃強さを保持する一方、耐ひび割れ性、耐結晶化性の点で著しい向上を示し、

(16)

特公 昭44-17149

31

加熱温度が高く、また溶解度も公知ポリカーボネートより高い。最も重要なことは、本発明による不規則分岐状芳香族可塑性ポリカーボネート重合体が溶融状態において非ニュートン流動特性を示すとともに高度の溶融体強度および良好な溶融体弾性を有するという事実である。

本発明によるポリカーボネートの溶融体弾性の改善を有利に活用できる分野の一例はシートの真空成形加工である。この場合クランプにより支えたシートを成形温度に加熱して型に接触させ、排気によりシートを型の形に合わせる作業が行われる。吹込成形において障害となつた溶融重合体の流動性はシートの成形の場合にもあてはまる。市販の既知ビスフェノール-Aポリカーボネートで作つたシートは所要の成形温度において押し流されるため温度の臨界的制御が必要となり、熟練工による成形サイクルの調整が行われねばならない。本発明による熱可塑性ポリカーボネートを使用することによりこのような制約を大幅に緩和することができるのみならず、従来より大型の製品を作ることができるが、また肉厚のより均一な製品が得られる。本ポリカーボネートの溶融弾性は真空成形に際し別の利益がある。即ち成形操作中「ウェツピング」を生じないということがそれである。ウェツピングはシートが型の形に完全に合致する以前に重なり合い、成形成品の最深部に未成形材料のウェブを生じることによると思われる。このような事態は不十分な材料分布状態に関連して生じるのである。本発明によるポリカーボネートにおいては溶融強度および溶融弾性が改善せられ、この両者が適度に組み合わされているため材料の分布、およびウェツピングの欠如の点で従来のポリカーボネートより著しく有利である。

さらに本発明によるポリカーボネートは射出成形加工に用いる際においても、成形操作中温度の臨界的制御の必要が少なくてすむ点で有利である。

32

本ポリカーボネートは単独または、例えばシリカ、カーボンブラック、ガラス繊維等の充填剤を併用し、顔料を配合してコンパウンドとして使用し、種々の形状の製品を形成することができる。

5 本ポリカーボネートはガasket、管体、パイプを含む射出成形品および押し出品をつくるのにも有用である。本ポリカーボネートのフィルムは包装または梱包用材料、金属用ライナー、コンデンサ絶縁体、録音テープ、管被覆用材料としても使用できる。

本ポリカーボネートのフィルムおよび繊維は高温において配向させ、または引き出すことができる。この種材料の繊維はヤーン、糸、剛毛およびロープとして使用することができ、かつ染色も容易である。本ポリカーボネートは他種樹脂材料と混合することもできる。

特許請求の範囲

1 二価フェノールと、少なくとも0.1モル%の多官能性有機化合物と、希望する場合二官能性カルボン酸との混合物にカーボネートプリカーサーを少なくとも35℃の温度で不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートを生成するに充分な速度において反応させる(ただし上記多官能性有機化合物の上記モル%は二価フェノールと該多官能性有機化合物の総モル数を基準とし、上記多官能性有機化合物は水酸基、カルボキシル基、チオールおよびアミン、ならびにそれらの混合物よりなる群から選ばれた少なくとも3個の官能基を有し、上記カーボネートプリカーサーはハロゲン化カルボニル、カーボネートエステル、およびハロホルメートよりなる群から選ばれ、上記多官能性有機化合物が難溶のときは微細に分割した状態で反応媒体へ添加すること)ことを特徴とする10000ないし100000の数平均分子量を有する不規則分岐状熱可塑性ポリカーボネートの製造方法。

昭 47 8. 25 発行

昭和38年特許願第55417号の明細書(特公昭42-26843号、~~特~~昭44-389号、昭42-12-19発行の特許公報2-2075号掲載)は公告後の補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第689461号—

20 C 02
(62 C 2)
(99(5) C 2)

記

- 1 第3頁右段第6～7行「セラミック原料」を「アルミナ、ステアタイト、フオルステライト又はムライトセラミックの原料」と補正する。

昭和41年特許願第64841号の明細書(特公昭44-22000号、昭44. 9. 19発行の特許公報2-2535号掲載)は公告後の補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第640344号—

25 N 231.3
25 N 231.2

記

- 1 第2頁右段第8行「何らさしつかえない。」の次に「又、本発明における軟化点は、最も簡単な方法である毛細管法、即ち試料を毛細管に入れ、適当な浴中で加熱して、融解して透明となる温度を求める方法(昭和37年2月20日電業図書株式会社発行「高分子材料(試験と物性)」によつた。」を加入する。

昭和41年特許願第57535号の明細書(特公昭44-17149号、昭44. 7. 29発行の特許公報2-2499号掲載)は公告後の補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第640376号—

28 D 71

記

- 1 第2頁右段第42～43行、第7頁右段第5～6行及び第16頁右段第29～30行「カーボネートエステル」を失々削除する。
- 2 第7頁右段第9～21行「ここに使用できる一混合物である。」を削除する。